

<p>89-123204/17 A23 (A13) BAD1 07.10.87 BASF AG *DE 3733-839-A 07.10.87-DE-733839 (20.04.89) C08k-07/14 C08l-25 C08l-51/06 C08l-67/02 Glass fibre-reinforced thermoplastic moulding compsns. - contain said. polyester, mixt. with bi-modal particle size distribution, of two graft polymers. C89-054615</p>	<p>A(4-B)B, 4-C, 4-C4A, 4-D3A, 4-F6B, 5-E1A2, 7-A4D, 12-S8B, 12-S8E)</p>
<p>Compsns. (I) substantially comprise (A) 45-90 (all pts. wt.) % mixt. of (a1) 50-80% polyester, (a2) 10-25% specified mixt. of graft polymers, (a3) 10-25% copolymer of (a31) 50-90% at least one opt. subst. styrene (II) of formula (I), where</p> <div data-bbox="527 388 673 955" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div> <p>R = 1-8 C alkyl, H or halogen; R' = 1-8C alkyl or H; n = 0-3 (a32) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile (a33) 0-10% COOH, COOH deriv, OH, or epoxy gp. contg.</p>	<p>monomer (III). (B) 5-50% glass fibres. Mixt. (a2) comprises 2 graft polymers in ratio 4:1 to 1:4, each consisting of (a21) 50-90% graft core from rubber-elastic polymer based on (a211) 95-99.9% 2-10C alkyl acrylate and (a212) 0.1-5% polyfunctional monomer with at least 2 olefinic, nonconjugated double bonds, and (a22) 10-50% graft shell from (a221) 50-90% at least one (II), (a222) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile, and (a223) 0-10% (III) one graft polymer having particle size dia. d 50 (wt. average) less than 300 nm and other having d 50 more than 500 nm.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u> Prep. of shaped articles and components (claimed), partic. by extrusion. Moulded (I) have good strength, high impact strength, esp. good surface structure, and partic. long term stability of mechanical properties at elevated temp.</p> <p>DE3733839-A+</p>



PREFERRED COMPOSITIONS

(I) comprise

- (A) 55-90% mixt. of
 - (a1) 50-80% polyethylene terephthalate and/or polybutylene terephthalate.
 - (a2) 10-25% mixt. of graft polymers from
 - (a21) 50-90% graft core based on
 - (a211) 95-99.9% n-Bu and/or 2-ethylhexyl acrylate
 - (a212) 0.1-5% (II), and
 - (a22) 10-50% graft shell from
 - (a221) 50-90% styrene and/or α -methylstyrene,
 - (a222) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile
 - (a223) 0-10% (III)
 - (a3) as above, (a31) being styrene and/or α -methylstyrene.
 - (B) 10-40% glass fibres.

EXAMPLE

In a (I), (a2) comprised graft polymer (d50 250 nm) from n-Bu and dihydrocyclopentadienyl acrylates as core and styrene and acrylonitrile as shell, and graft polymer (d50) 600 nm from other proportions of these monomers. (DE 2 444 584). (9pp1589PADw_gNo0/0).

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Erfindungsschrift**
①1 **DE 3733839 A1**

②1 Aktenzeichen: P 37 33 839.0
②2 Anmeldetag: 7. 10. 87
④3 Offenlegungstag: 20. 4. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C08L 67/02

C 08 L 51/06
C 08 L 25/00
C 08 K 7/14
// (C08L 51/06,33:08,
25:00,33:18,101:06)
(C08L 25/00,25:08,
25:12,101:06)

DE 3733839 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Seiler, Erhard, Dr.; Lausberg, Dietrich, Dr., 6700
Ludwigshafen, DE; Gutsche, Herbert, 6711
Beindersheim, DE; Knoll, Manfred, 6521
Wachenheim, DE

⑤4 Glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Ppropfpolymerisaten

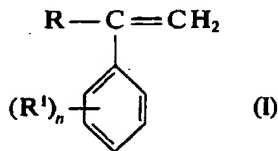
Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyestern (a_1), Ppropfpolymerisaten mit Acrylatkautschuken mit bimodaler Teilchengrößenverteilung als Ppropfgrundlage (a_2), Copolymeren aus vinylaromatischen Monomeren und Acrylnitril oder Methacrylnitril (a_3), polymeren Komponenten mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen (B) und Glasfasern (C) zeigen ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum.

DE 3733839 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- A) 45 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus
- a₁) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyesters
 - a₂) 10 bis 25 Gew.-% eines Ppropfpolymerisats aufgebaut aus
 - a₂₁) 50 bis 90 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von
 - a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C₂—C₁₀-Alkylacrylats und
 - a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen
 - a₂₂) 10 bis 50 Gew.-% einer Ppropfaufgabe aus
 - a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

- a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen
- a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Ppropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von weniger als 300 nm und das andere Ppropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von mehr als 500 nm aufweist, und

- a₃) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats aus
 - a₃₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
 - a₃₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
 - a₃₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen,

B) 5 bis 50 Gew.-% Glasfasern.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern und Formkörper, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen als wesentlichen Komponenten erhältlich sind.

In der DE-B-27 58 497 werden thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und modifizierten Styrol/Acrylnitril (SAN)-Copolymeren beschrieben, wobei als Modifizierungsmittel Acrylester und/oder α -Methylstyrol eingesetzt werden. In den Beispielen werden sogenannte ASA-Polymere als modifizierte SAN-Polymere eingesetzt. Falls in diesen Massen das modifizierte SAN-Polymere die Hauptkomponente darstellt, lassen sich vorteilhaft Folien daraus herstellen. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch insgesamt noch nicht voll zufriedenstellend, insbesondere im Hinblick auf die Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit. Auch die Stabilität der Eigenschaften bei längerer Lagerung bei höheren Temperaturen ist nicht befriedigend.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Ppropfpolymeren zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollte auch eine zufriedenstellende Langzeitstabilität der mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen erreicht werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gelöst.

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 45 bis 90, insbesondere 55 bis 90 und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% einer Mischung aus

- a₁) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyesters
- a₂) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Ppropfpolymerisaten und
- a₃) 10 bis 25 Gew.-% eines Styrol-(Meth)-Acrylnitril-Copolymerisats.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyester a₁) sind an sich bekannt. Vorzugsweise werden Polyester verwendet, die einen aromatischen Ring in der Hauptkette enthalten. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogene, wie Chlor und Brom und/oder durch C₁—C₄-Alkylgruppen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und i- bzw. n- bzw. t-Butylgruppen.

Die Herstellung der Polyester kann durch Reaktion von Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate mit Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise erfolgen.

Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren in Frage, die auch als Mischung eingesetzt werden können. Nur beispielsweise seien hier Naphthalindicarbonsäuren, Terephthals-

äure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Cyclohexandicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildende Derivate derselben genannt.

Als Dihydroxyverbindungen werden vorzugsweise Diole mit 2 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol und 1,6-Hexandiol verwendet; es können jedoch auch 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di-(hydroxymethyl)cyclohexan, Bisphenol A, Neopentylglykol, Mischungen dieser Diole sowie esterbildende Derivate derselben eingesetzt werden.

Polyester aus Terephthalsäure und einer C₂—C₆-Diolkomponente, wie z. B. Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen werden besonders bevorzugt.

Die relative Viskosität η_{spec}/c der Polyester, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gewichtsverhältnis 3 : 2) bei 25°C liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 1,8 dl/g.

Der Anteil der Polyester a₁) an der Komponente A beträgt 50 bis 80, vorzugsweise 50 bis 75 und insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a₁) + a₂) + a₃).

Die Mischung von Pfpfopolymerisaten (a₂) macht 10 bis 25, insbesondere 12 bis 25, besonders bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% der Komponente A aus.

Die Pfpfopolymerisate sind aufgebaut aus

a₂₁) 50 bis 90 Gew.-% einer Pfpfgrundlage auf Basis von

a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C₂—C₁₀-Alkylacrylats und

a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

a₂₂) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfpfauflage aus

a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Bei der Komponente a₂₁) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30°C aufweist.

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere a₂₁₁) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht a₂₁₁ + a₂₁₂, eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d. h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylnacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

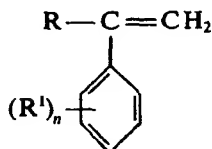
Verfahren zur Herstellung der Pfpfgrundlage a₂₁) sind an sich bekannt und z. B. in der DE-B 12 60 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

Der Anteil der Pfpfgrundlage a₂₁) am Pfpfopolymerisat a₂) beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a₂).

Auf die Pfpfgrundlage a₂₁) ist eine Pfpfhülle a₂₂) aufgefropft, die durch Copolymerisation von

a₂₂₁) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R¹ Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

a₂₂₂) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen erhältlich ist.

a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Beispiele für substituierte Styrole sind α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- α -Methylstyrol, wovon Styrol und α -Methylstyrol bevorzugt werden.

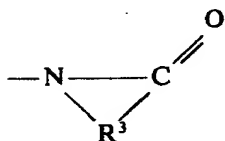
Falls Monomere a₂₂₃) vorhanden sind, beträgt deren Anteil an der Pfpfhülle a₂₂) 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 10 und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a₂₂).

Beispiele für Monomere a₂₂₃) sind Methacrylsäureglycidylester, Acrylsäureglycidylester, Allylglycidylether, Vinylglycidylether und Itaconsäureglycidylester, sowie Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre Metall-, insbesondere Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze, tertiäre Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäure,

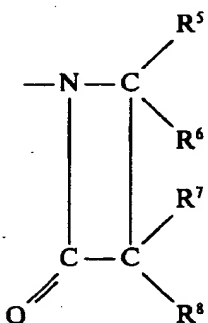
Maleinsäureanhydrid, Metallsalze des sauren Monoethylesters der Maleinsäure, Fumarsäure, Fumarsäuremonoethylester, Itaconsäure, Vinylbenzoesäure, Vinylphthalsäure, Salze von Fumarsäuremonoethylester, Monoester von Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Alkoholen ROH, wobei R bis zu 29 Kohlenstoffatomen aufweist, z. B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Cyclohexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Stearyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl und Hydroxyethyl.

Maleinsäureanhydrid und Metallsalze (insbesondere Alkalimetall und Erdalkalimetallsalze) von polymerisierbaren Carbonsäuren weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen aber in ihrem Verhalten den freien Säuren nahe, so daß sie hier von dem Oberbegriff carboxylgruppenhaltige Monomere mit umfaßt werden sollen.

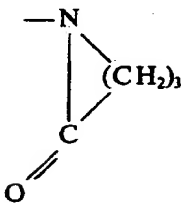
Als zweite Gruppe von Monomeren a₂₂₃) sind Lactamgruppen enthaltende Monomere geeignet. Diese enthalten eine Lactamgruppe der allgemeinen Formel



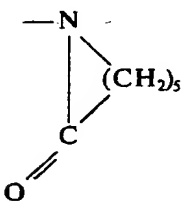
wobei R³ eine verzweigte oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 15 C-Atomen darstellt. Nur stellvertretend seien hier β -Propiolactame (Azetidin-2-one) der allgemeinen Formel



wobei die Substituenten R⁵ bis R⁸ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom sein können, genannt. Diese werden von R. Graf in Angew. Chem. 74 (1962), 523—530 und H. Bastian in Angew. Chem. 80 (1968), 304—312 beschrieben. Beispiele hierfür sind 3,3'-Dimethyl-3-propiolactam, 2-Pyrrolidone

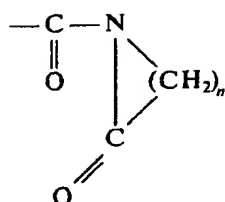


ϵ -Caprolactam



7-Önantholactam, 8-Capryllactam und 12 Laurinlactam, wie sie auch von H. Dachs, Angew. Chemie 74 (1962), 540—45 beschrieben werden.

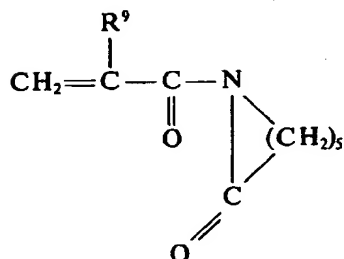
Von diesen werden 2-Pyrrolidone und ϵ -Caprolactame besonders bevorzugt. Vorzugsweise sind die Lactamgruppen wie in



5

über eine Carbonylgruppe am Stickstoff in die entsprechenden Monomeren eingebaut.
Ein besonders bevorzugtes Beispiel hierfür ist N-(Meth)acryloyl-ε-Caprolactam

10



15

20

wobei R⁹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

Bevorzugte Monomere a₂₂₃) sind Glycidylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, tert.-Butylacrylat, Fumarsäure und Maleinsäure.

25

Die Pffropfhülle a₂₂) kann in einem oder in mehreren, z. B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pffropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z. B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357, DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

30

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pffropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril.

Zum Pffropfpolymerisat a₂) zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Pffropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente a₂₂) entstehenden freien, nicht gepffropften Homo- und Copolymerisate.

35

Nachstehend seien einige bevorzugte Pffropfpolymerisate angeführt:

a₂/1:

60 Gew.-% Pffropfgrundlage a₂₁) aus

a₂₁₁) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und

a₂₁₂) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und 40 Gew.-% Pffropfhülle a₂₂) aus

40

a₂₂₁) 75 Gew.-% Styrol und

a₂₂₂) 25 Gew.-% Acrylnitril

a₂/2:

Pffropfgrundlage wie bei a₂/1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pffropfhülle aus Styrol und

45

35 Gew.-% einer zweiten Pffropfstufe aus

a₂₂₁) 75 Gew.-% Styrol und

a₂₂₂) 25 Gew.-% Acrylnitril

a₂/3:

50

Pffropfgrundlage wie bei a₂/1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pffropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pffropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3 : 1

Erfindungsgemäß enthält die Komponente a₂) eine Mischung von Pffropfpolymerisaten mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern (Gewichtsmittelwerten d₅₀), d. h. insgesamt weist die Komponente a₂) eine bimodale Teilchengrößenverteilung auf.

55

Das Gewichtsverhältnis der die Mischung bildenden Pffropfpolymerisate liegt im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise von 3,5 : 1 bis 1 : 3,5 und insbesondere von 2,7 : 1 bis 1 : 2,7.

Eines der Pffropfpolymerisate weist einen Gewichtsmittelwert (d₅₀) des Teilchendurchmessers von weniger als 300 nm, insbesondere weniger als 260 nm auf, während das andere Pffropfpolymerisat einen entsprechenden Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d₅₀) von mehr als 500 nm, insbesondere mehr als 550 nm aufweist.

60

Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymerisaten des Typs a₂) mit gezielter Einstellung des Teilchendurchmessers sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. der DE-PS 12 60 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929—2938 beschrieben.

65

Der Teilchendurchmesser kann z. B. bei der Herstellung durch Emulsionspolymerisation über Art und Menge der zugesetzten Emulgatoren bzw. der Monomerverhältnisse einfach gesteuert werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Neben der Möglichkeit der Mischung von zwei getrennt hergestellten Pffropfpolymerisaten mit entsprechenden Teilchendurchmessern ist es prinzipiell auch möglich, durch Agglomeration eines feinteiligen Latex zwei Pffropfgrundlagen herzustellen, die dann durch Pffropfung zu den entsprechenden unterschiedlichen Teilchendurchmessern führen.

- 5 Als Komponente a₃) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisats aus

a₃₁) 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

- 10 a₃₂) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

a₃₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

- 15 Derartige Produkte können z. B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50 000 bis 500 000, insbesondere von 100 000 bis 250 000.

Bezüglich der Monomeren a₃₃) gilt das vorstehend für die Komponente a₂₂₃) Gesagte, worauf hier zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

- 20 Das Gewichtsverhältnis von a₂ : a₃ liegt im Bereich von 1 : 2,5 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere von 1 : 1,5 bis 1,5 : 1.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 50, insbesondere 7 bis 45 und besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, an Glasfasern. Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Produkte.

- 25 Diese haben in der Formmasse im allgemeinen eine mittlere Länge von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 mm und einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm. Besonders bevorzugt sind Glasfasern aus E-Glas. Zur Erzielung einer besseren Haftung können die Glasfasern mit Organosilanen, Epoxysilanen oder anderen Polymerüberzügen beschichtet sein.

- 30 Neben den Komponenten A) und B) können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolette Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Weichmacher. Solche Zusatzstoffe werden in den üblichen wirksamen Mengen eingesetzt.

- 35 Die Stabilisatoren können den Massen in jedem Stadium der Herstellung der thermoplastischen Massen zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Stabilisatoren zu einem frühen Zeitpunkt zugesetzt, um zu verhindern, daß die Zersetzung bereits beginnt, bevor die Masse geschützt werden kann. Solche Stabilisatoren müssen mit der Masse verträglich sein.

- 40 Zu den Oxidationsverzögerern und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, gehören diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, wie Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chlorid, Bromid oder Jodid. Ferner sind geeignete Stabilisatoren sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe um Kombinationen derselben in Konzentrationen bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung.

- 45 Als UV-Stabilisatoren kann man ebenfalls diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung verwenden. Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone und dergleichen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel, die z. B. in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide.

- 50 Ferner können zugesetzt werden organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente, z. B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfid-selenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß.

- 55 Auch Keimbildungsmittel, wie Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder feinteiliges Polytetrafluorethylen können in Mengen z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse, angewandt werden. Weichmacher, wie Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid, o- und p-Toluolethylsulfonamid werden vorteilhaft in Mengen bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt. Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

- 60 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können hergestellt werden indem man die Komponenten a₁, a₂, B und a₃ mischt, in einem Extruder aufschmilzt und die Glasfasern über einen Einlaß am Extruder zuführt. Derartige Verfahren sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Mischtemperaturen im Extruder liegen im allgemeinen im Bereich von 240 bis 300°C.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit und eine besonders gute Oberflächenstruktur der daraus hergestellten Formteile aus.

65 Beispiele 1 bis 10

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

a₁
Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 108, bestimmt nach DIN 53 728, Teil 3

a_{2/1}
Pfropfpolymerisat aus

58,8 Gew.% n-Butylacrylat	}	Pfropfgrundlage	
1,2 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat			
30 Gew.% Styrol	}	Pfropfhülle	10
10 Gew.% Acrylnitril			

mit einem Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von 250 nm, hergestellt nach dem in der DE-OS 24 44 584 beschriebenen Verfahren

a_{2/2}
Pfropfpolymerisat aus

68,5 Gew.% n-Butylacrylat	}	Pfropfgrundlage	20
1,5 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat			
22 Gew.% Styrol	}	Pfropfhülle	
8 Gew.% Acrylnitril			

hergestellt wie a_{2/1}, jedoch mit einem d_{50} von 600 nm.

a_{3/1}
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 80, gemessen in DMF, 0,5-%ig bei 25°C

a_{3/2}
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril, mit einer Viskositätszahl von 100, gemessen 0,5-gew.-%ig in DMF bei 25°C

B
Glasfasern aus E-Glas.

Die Komponenten a₁, a₂ und a₃ wurden gemischt, in einem Extruder aufgeschmolzen und die Glasfasern (B) der Schmelze über den Extruder zugeführt. Die Extrusionstemperatur betrug 260°C. Dann wurden die Massen in ein Wasserbad extrudiert, granuliert und getrocknet. Anschließend wurden ohne weitere Nachbehandlung auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper hergestellt.

Die mechanischen Eigenschaften wurden folgendermaßen bestimmt:

E-Modul:	DIN 53 457	45
Schlagzähigkeit a _n :	DIN 53 453 (bei 23°C)	
Kerbschlagzähigkeit:	DIN 53 453 (bei 23°C)	

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

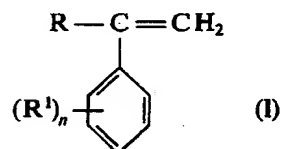
(alle Mengenangaben in Gew.-%)

5	Bsp.	Zusammensetzung			B	Elastizitäts- modul N/mm	Schlagzähig- keit kJ/m ²	Kerbschlag- zähigkeit kJ/m ²
		a ₁	a ₂ /1	a ₂ /2				
10	1V	49	11	—	10 a ₃ /1	30	9300	35
	2V	49	—	11	10 a ₃ /1	30	9300	32
	3V	42	14	—	14 a ₃ /1	30	9300	34
	4	49	5	6	10 a ₃ /1	30	9400	44
	5	49	3	8	10 a ₃ /1	30	9300	42
15	6	49	8	3	10 a ₃ /1	30	9300	41
	7	49	5	6	10 a ₃ /2	30	9400	45
	8	42	7	7	14 a ₃ /2	30	9400	42
	9	42	4	10	14 a ₃ /2	30	9400	40
	10	42	10	4	14 a ₃ /2	30	9400	41
20	V = Vergleichsversuch							

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

(A) 45 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyestersa₂) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Pfropfpolymerisaten aufgebaut ausa₂₁) 50 bis 90 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis vona₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C₂—C₁₀-Alkylacrylats unda₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungena₂₂) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe ausa₂₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Pfropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von weniger als 300 nm und das andere Pfropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von mehr als 500 nm aufweist.

a₃) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats ausa₃₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen unda₃₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,a₃₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen, und

B) 5 bis 50 Gew.-% Glasfasern.

2. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 55 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen.a₂) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Pfropfpolymerisaten ausa₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Pfropfgrundlage auf Basis vona₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat unda₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.-% des difunktionellen Monomeren, unda₂₂) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus.

a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und
 a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen
 a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxy-
 gruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Pfropfpolymerisat einen
 Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d_{50}) von weniger als 300 nm und das andere
 Pfropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers von mehr als 500 nm
 aufweist.

a₃) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats aus

a₃₁) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen,

a₃₂) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

a₃₃) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxy-
 gruppen, und

B) 10 bis 40 Gew.-% Glasfasern.

3. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von
 Formkörpern und Formteilen.

4. Formkörper, erhältlich aus thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als wesentli-
 che Komponenten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -